

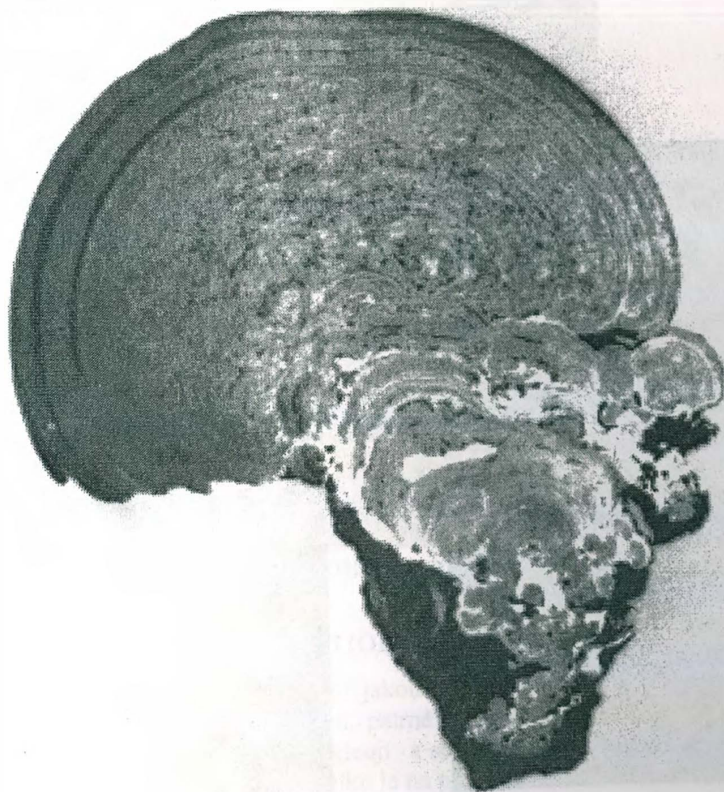
KORUNDOVÉ NÁROSTY NA VYZDÍVCE PECÍ PRO TAVENÍ HLINÍKU

J. HAMZA¹, J. FIALA²

ABSTRAKT: There is, nowadays in emerging technologies such as aerospace, environmental sensors, biomaterials, energy, microelectronic, etc., an increasing need for materials with specific behavioral requirements which cannot be fulfilled by classical monolithic ceramics or ceramic matrix composites. This paper will focus on a high performance layered Al-Al₂O₃ composite which is produced spontaneously as buckles on aluminum ladle lining.

1 NÁROSTY

Na vyzdívce pecí pro tavení hliníkových slitin vznikají nárosty (obr.1 a 2), které rychle rostou a znehodnocují vyzdívku.



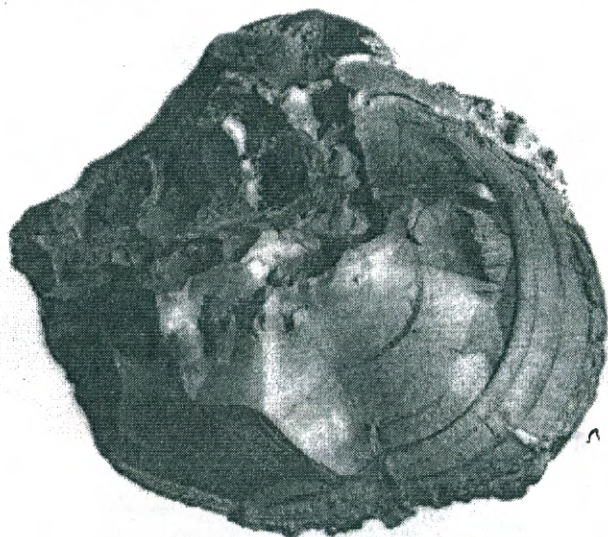
Obr. 1 nábrus nárostu

¹ Jan Hamza - Západočeská univerzita, Nové technologie výzkumné centrum, Plzeň, ČR

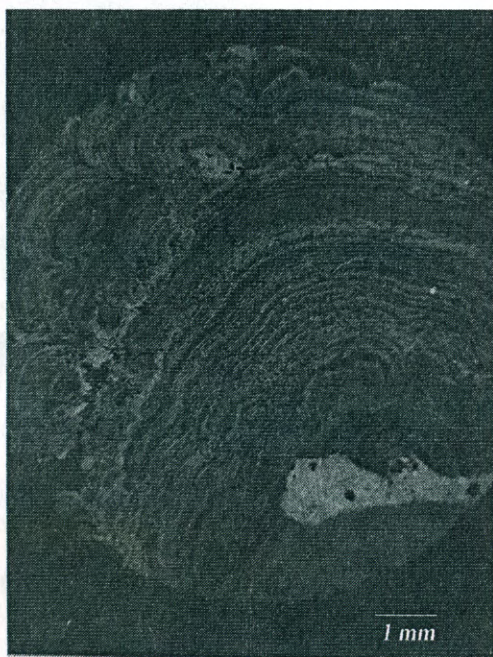
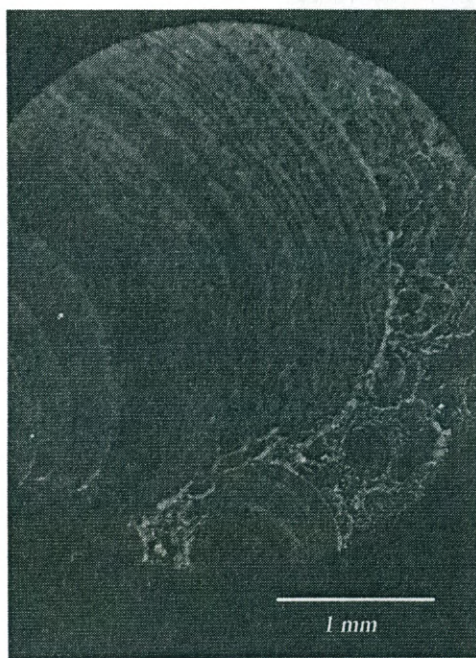
² Jaroslav Fiala - Západočeská univerzita, Nové technologie výzkumné centrum, Plzeň, ČR

2 MIKROSTRUKTURA

Z mikrofotografií (obr. 3, 4) je patrné, že nárosty mají charakteristickou zonální mikrostrukturu. Jedná se o vrstevný kompozit tvořený dvěma fázemi.



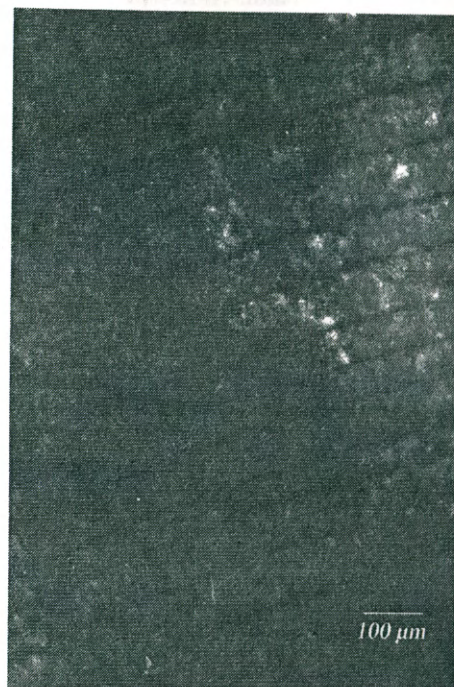
Obr. 2 lom nárostu



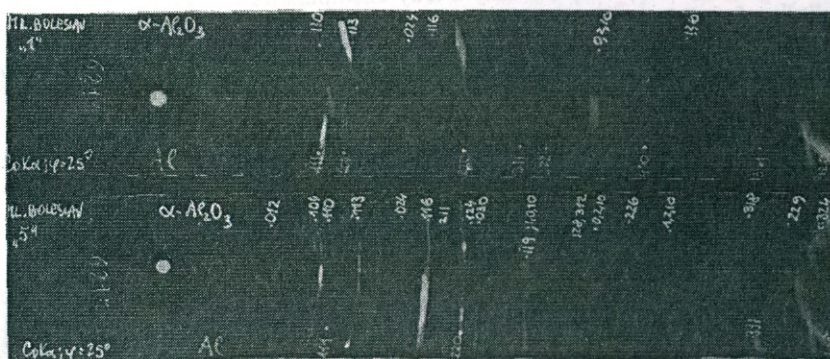
Obr. 3 nábrus

3 FÁZOVÉ SLOŽENÍ

Pomocí rentgenové difrakce (obr. 5) bylo zjištěno, že těmito fázemi jsou hliník a korund. Difraktogramy pořízené ze 14 míst nábrusu dokazují, že koherentně difraktující bloky jsou mnohem větší než laterální nehomogenita strukturních detailů patrných na mikrofotografiích, takže struktura nárostu má topotaktický charakter [1].



Obr. 4 výbrus (na průchod)



Obr. 5 Rtg difraktogram nábrusu ve dvou různých místech

4 ETIOLOGIE

Presentovaná dokumentace dokazuje mimo jakoukoli pochybnost, že nárosty vznikají oxidací hliníku, který se rytmicky sráží z par nad lázní, patrně přiváděním tlakového vzduchu při každém vytlačování taveniny. Sražené páry hliníku nukleují a stékají po vyzdívce v partiích nad taveninou (kde je nejnižší teplota). Stékající vrstvička hliníku je na povrchu oxidována atmosférickým kyslíkem za vzniku korundu. Tím se z tenké vrstvy hliníku stane kompozitní dvojvrstev $\text{Al}-\text{Al}_2\text{O}_3$. Toto dvojvrsteví je imobilizováno vysokým bodem tání korundu v důsledku jeho topotaktické vazby na tenkou hliníkovou subvrstvičku. Při dalším napuštění studeného tlakového vzduchu dojde k opakovanému srážení hliníkových par, nyní již na korundový „svršek“ dvojvrsteví $\text{Al}-\text{Al}_2\text{O}_3$ ulpělé na vyzdívce v partiích nad taveninou a proces se opakuje s tím, že hliník je nyní fixován na spodní korundovou vrstvičku, po které stéká, také epitaxií. Postupně tak vzniká velice dobře topotakticky provázaný kompozit- $\text{Al}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Al}-\text{Al}_2\text{O}_3$, který se pro své skvělé mechanické i tepelné parametry vyrábí atmosférickou oxidací taveniny hliníku společností Lanxid ve státě Delaware [2].

5 DISKUSE

Hodnoty termodynamických potenciálů (Gibbsových funkcí) korundu a křemene jsou uvedeny v tabulce č.1.

| teplota (°C) | ΔG_f (kJ/mol) | |
|-----------------|-------------------------|----------------|
| | Al_2O_3 | SiO_2 |
| 25 | -1588 | -823 |
| 127 | -1554 | -806 |
| 227 | -1520 | -790 |
| 327 | -1491 | -773 |
| 427 | -1462 | -751 |
| 527 | -1428 | -735 |
| 627 | -1399 | -718 |
| 727 | -1365 | -701 |
| 827 | -1331 | -684 |
| 927 | -1302 | -664 |

Tabulka č.1: Gibbsovy funkce (isobaricko – isothermický potenciál, čili volná entalpie) tvorby Al_2O_3 a SiO_2 .

Z ní vyplývá, že v uvažovaném oboru teplot je Al_2O_3 asi dvakrát stabilnější než SiO_2 . Tedy při oxidaci hliníkové slitiny obsahující křemík dojde i k oxidaci křemíku, jenž je však vzápětí vyredukován hliníkem (aluminotermie) za vzniku Al_2O_3 (který je stabilnější než SiO_2). To vysvětluje, proč jsme při našich rentgenových difrakčních fázových analýzách nárůstů našli vedle hliníku a korundu i elementární křemík (jako minoritní fázi).

Teoreticky z toho také plyne, že hliníková lázeň by byla schopna vyredukovat z oxidu křemíku, kdyby byl přítomen ve vyzdívce, elementární křemík, a tím se oxidovat na Al_2O_3 . V žádném případě by však takto nemohly vzniknout nárosty tak, jak je známe. Nemohlo by k tomu dojít z kinetických důvodů: Oxid křemíku je ve vyzdívce imobilizován a oxid hliníku, jenž by vznikl aluminotermickou redukcí z SiO_2 by byl (při dané teplotě tuhý a tedy chemotakticky) také ve vyzdívce imobilizovaný. Transport hliníku do nitra vyzdívky, jenž by byl pro růst dalšího Al_2O_3 nezbytný, musel by tedy procházet tuhou fází (vrstvičkou Al_2O_3 vzniklou při nastartování aluminotermické reakce). Šlo by tedy o transport difusí v tuhé fázi (Al_2O_3), jejíž rychlost při dané teplotě (pod 900°C) nemůže přesáhnout (při velmi přehnaném horním odhadu difusního koeficientu 10^{-8} až $10^{-9} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$) 1 cm za rok až 1 mm za rok. To by ovšem nemohlo vysvětlit skutečně pozorovanou rychlost tvorby nárostu. Na základě toho, co jsme zjistili a co dokumentujeme v tomto příspěvku o vnitřní struktuře nárostů korosí vyzdívky zcela vyloučena. Reakce hliníku s vyzdívkou se může podílet pouze na ukotvení první „slupky“ zónové stavby agregátu: Al_2O_3 vzniklé aluminotermickou redukcí SiO_2 ve vyzdívce – Al – Al_2O_3 – Al – Al_2O_3 – Al –

6 ZÁVĚR

Dokonalá struktura a živá kinetika spontánní tvorby nárostů zakládají představu o užitečnosti a schůdnosti umělé a řízené syntézy tohoto lamelárního kovokeramického kompozitu [3] jako moderního materiálu žádoucích vlastností.

LITERATURA

- [1] HELLMAN, O. : Topics in solid state epitaxy : strain, structure and geometry. Materials Science and Engineering R16 (1996), no.1, pp.1-42
- [2] AGHAJANIAN, M. K., MACMILLAN, N. H., KENNEDY, C. R., LUSZCZ, S. J., ROY, R.: Properties and microstructures of Lanxide Al - Al_2O_3 ceramic composite materials. Journal of Materials Science 24 (1989), pp.658-670
- [3] MOYA, J. S., Layered ceramics. Advanced Materials 7 (1995), pp.185-189